ÉTUDES

10

SUR LES

MODES D'ACCROISSEMENT DES CRISTAUX

ET SUR LES CAUSES

DES VARIATIONS DE LEURS FORMES SECONDAIRES;

PAR M. L. PASTEUR.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 27 octobre 1856.

Extrait des Annales de Chimie et de Phys., 3º série, t. XLIX.

INTRODUCTION (1).

Tout le monde sait qu'un même corps peut affecter plusieurs formes cristallines distinctes: telle substance qui cristallise en cube offrira la forme de l'octaèdre régulier, du dodécaèdre rhomboïdal; telle autre qui se montre en rhomboèdre se trouvera également en scalénoèdre, en prisme

T

^{- (1)} Ayant appris par le Compte rendu de la séance du 13 octobre que M. Marbach, de Breslau, s'occupait de recherches analogues à celles que je poursuis déjà depuis longtemps sur les variations des formes des cristaux, je me suis empressé de venir communiquer mes résultats à l'Académie, afin de conserver à mes études leur indépendance et à moi-même le droit de les continuer.

hexagonal régulier.... D'ailleurs les genres et les variétés de formes que présente une même substance sont liés entre eux par des lois fort simples qui résument toute la science des formes cristallines: la loi de symétrie d'une part, découverte par Romé de Lisle, mais précisée et agrandie par Haüy, et la loi de dérivation des faces dont tout l'honneur revient à ce dernier, bien qu'elle eût été préparée par les observations de Gahn sur le clivage du spath d'Islande et la manière dont Bergmann rendit compte de la structure du scalénoèdre métastatique, en partant des observations de son élève (1).

Mais sous quelles influences voit-on naître ces diverses formes cristallines d'un même corps? Quelle est la véritable cause des variations des formes secondaires? Ce problème a toujours beaucoup préoccupé les minéralogistes. L'étude des minéraux naturels prouva depuis longtemps que la principale cause des variations des formes secondaires était provoquée par la nature des substances qui avaient été présentes au moment de la cristallisation. Ainsi l'on avait reconnu que les cristaux d'une même localité offraient généralement des formes semblables, distinctes de celles que l'on trouvait, pour le même corps, dans des conditions géologiques différentes; et le plus ordinairement, là où les gisements étaient analogues, les formes d'une même espèce minérale se ressemblaient, quoique l'époque de formation et la position géographique fussent quelquefois très-éloignées. Certaines observations de laboratoire confirmaient ces résultats dans ce qu'ils avaient de plus

⁽¹⁾ Voir la deuxième et dernière édition de la Cristallographie de Romé de Lisle, l'aris, 1783. Voir également la traduction du Mémoire de Bergmann, insérée dans le Journal de Physique de 1792. Ce travail de Bergmann a paru dans les Actes d'Upsal de 1779. Haüy en avait connaissance depuis le moment où il commença à se livrer à l'étude de la structure des cristaux. Voir le premier Mémoire d'H. üy sur les grenats (1781) et son Essai d'une théorie sur la structure des cristaux... (1783-1784).

caractéristique. On savait, par exemple, que le sel marin cristallisé dans l'eau pure était cubique, et que celui qui se formait dans l'urine était en octaèdres réguliers. C'est à ma connaissance le premier exemple d'une substance de laboratoire capable d'être modifiée dans sa forme, à la volonté de l'opérateur, par l'influence de corps étrangers mêlés à sa dissolution (1).

Leblanc agrandit beaucouple champ des observations sur les cristaux artificiels, et prouvade la manière la plus évidente l'influence des substances présentes dans la dissolution, pour modifier les genres de formes des cristaux d'un mème corps. C'est lui qui reconnut que, pour avoir des cristaux cubiques d'alun, il faut que la liqueur renferme de l'alumine en excès, et que si dans l'eau mère qui donne des cristaux cubiques on place un cristal d'alun sous la forme de l'octaèdre, celui-ci passe peu à peu en grandissant à la forme du cube (2).

M. Beudant confirma et multiplia les expériences à la manière de Leblanc (3). Bien souvent depuis, les chimistes ont pu se convaincre que la présence des matières étrangères avait une influence marquée sur la forme cristalline des corps.

J'en ai donné moi-même plusieurs exemples dans un travail où j'avais intérêt à faire naître de nouvelles faces déterminées sur diverses espèces de cristaux (4).

Tout ce que nous savons sur les variations des formes secondaires se borne aux faits que je viens de rappeler. J'ai essayé d'éclairer ces questions difficiles par des études nouvelles. Je vais exposer les résultats auxquels j'ai été conduit

⁽¹⁾ Voir la Cristallographie de Romé de Liste et le Mémoire de Fourcroy et Vauquelin, Annales de Chimie, tome XXXII, an VIII.

⁽²⁾ Journal de Physique, tome XXXIII, 1788.

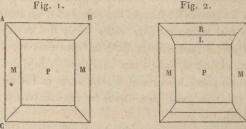
⁽³⁾ Annales des Mines, tome III, 1819. Mémoire de Beudant.

⁽⁴⁾ Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XXXVIII.

par l'examen minutieux des cristallisations de bimalate d'ammoniaque et de formiate de strontiane.

Bimalate d'ammoniaque.

Le bimalate d'ammoniaque ordinaire, c'est-à-dire actif sur la lumière polarisée, appartient au système du prisme droit à base rhombe; sa forme la plus habituelle lorsqu'il a pris naissance, aux températures ordinaires, dans l'eau pure saturée de ce sel, est indiquée dans la figure projetée fig. 1.



Nota. J'appellerai longueur du cristal le côté AC et largeur le côté AB.

On trouve en même temps des cristaux, fig. 2, chez lesquels le biseau supérieur et inférieur est double; souvent même ces faces de biseau sont striées par la formation alternative et successive des faces de l'un et de l'autre biseau. Ces stries ne se montrent jamais sur les biseaux latéraux. Il y a un clivage un peu fibreux, mais très-facile, parallèlement aux arêtes horizontales des figures, et par conséquent aux arêtes des faces des biseaux multiples. Ce clivage est souvent annoncé par des stries ou des plans de séparation intérieurs (1).

Le rapport des dimensions des arêtes horizontales et ver-

⁽t) Pour obtenir de beaux cristaux de bimalate d'ammoniaque, il faut placer la dissolution dans un cristallisoir de verre à fond plat, et employer assez d'eau pour que la cristallisation ne donne qu'un petit nombre de cristaux à la fois. Les cristaux seront d'autant plus volumineux que l'on aura opéré sur une plus grande quantité de matière. Pourtant avec une centaine

ticales est très-variable. Certains cristaux sont plus longs que larges; c'est l'inverse pour d'autres. L'épaisseur est relativement petite, ce qui donne aux cristaux l'aspect de tables rectangulaires. Voici les angles et les notations dans le système Miller, adopté et introduit en France par M. de Senarmont:

Les valeurs des axes sont :

$$b = 1$$
, $a = 0,7170$, $c = 0,7743$ (1).

Ces cristaux peuvent porter des faces hémiédriques; mais j'y reviendrai tout à l'heure.

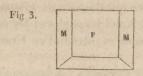
Mes premières observations ont eu pour but de suivre le mode de travail et d'accroissement des cristaux, lorsque, après les avoir brisés de telle on telle manière, on les replaçait dans leur eau mère.

de grammes de sel en dissolution on peut se procurer des cristaux complets de plusieurs millimètres en longueur et en largeur, et d'une limpidité parfaite.

(1) L'étude de la forme du bimalate d'ammoniaque est difficile. Les remarques suivantes ne seront pas sans utilité.

J'ai trouvé que l'angle M; M variait dans des limites étroites, de l'ordre de celles des mesures. Il n'en est pas de mème des angles des biseaux parallèles au clivage. Dans les cristaux non hémiédriques, plus longs que larges, L: L est le plus souvent égal à 103° 22′. Dans les cristaux limpides, plus larges que longs, L: L est égal à 104° 30′. Les cristaux hémiédriques portent ces deux angles indifféremment. Ce sont les circonstances les plus habituelles. Je me suis assuré que les faces de ces deux biseaux d'espèce différente faisaient respectivement des angles égaux avec les faces P. Cette précaution ne doit pas être négligée, parce qu'il peut arriver qu'un biseau résulte de l'intersection de deux faces de signes différents. Ainsi j'ai trouvé des biseaux de l'angle de 106° 22′; mais les deux faces de ces biseaux étaient inégalement inclinées sur les faces P. L'une d'elles faisait un angle de 128° 20′ avec la face P adjacente, et l'autre un angle de 125° 20′, angle à peu près égal à celui de la face M avec la face P. Les faces R donnent lieu à des observations du mème genre. Voici un fait qui prouve bien que ces

I. Si l'on brise un cristal suivant un plan de clivage, fig. 3, et qu'on le replace dans son eau mère, préalable-



ment transportée dans une pièce voisine dont la température soit inférieure de quelques degrés, afin qu'il y ait sursaturation et cristallisation à la nouvelle température, on voit un biseau se reformer avec une grande rapidité. Souvent déjà en quelques minutes il sera nettement accusé;

variations dans les angles des biseaux LL et RR sont dues à des faces particulières. Sur certains cristaux on les trouve réunies. Voici le profil et les angles d'un cristal qui portait les faces suivantes:



J'ai pris pour calculer les axes les faces M qui se coupent sous les angles 108° 43' et 71° 17', et les faces L qui se coupent sous les angles 104° 30' et 75° 30'. Ces faces doivent être préférées parce que des valeurs d'axes qu'elles fournissent, on déduit par le calcul R: R ou (012): (012)=137° 40' qui est très-sensiblement l'un des angles observés, tandis qu'en partant des valeurs d'axes données par les faces L'L' qui se coupent sous les angles 103° 22' et 76° 38' on obtient (012): (012)=136° 54' qui ne répond à aucun des angles mesurés directement. On trouve en outre que h = (111) fait avec M un angle de 142° 54' qui est l'angle observé; en d'autres termes, les arêtes d'intersection de la face hémiédrique h avec les faces M et L sont respectivement perpendiculaires aux arêtes des biseaux MM et LL.

M. Nicklès a publié dans les Comptes rendus de l'Académie, page 270, tome XXVII, une Note intitulée: Sur une cause de variations dans les angles des cristaux artificiels, dans laquelle il attribue les différences données par l'observation dans la mesure des angles du bimalate d'ammoniaque, à des variations réelles dans les angles de faces déterminées. Je pense qu'il a pu être trompé par les particularités que je signale dans la forme cristalline de ce sel.

et même j'ai cru remarquer qu'en laissant l'eau mère à la température où elle se trouvait, le travail de reformation d'un biseau était manifeste au bout d'un temps assez court. Les nouvelles faces sont très-planes, brillantes; la portion de cristal rétablie est limpide si le travail a été suffisamment lent; un peu nuageuse, surtout à la surface de séparation des parties anciennes et nouvelles, si le travail a été trop rapide (1).

Il est bon dans ces expériences de se servir d'une eau mère décantée et de n'y placer que quelques cristaux ou même un seul en expérience.

Le travail peut être suivi à l'aide d'un microscope d'un faible grossissement. On place le cristal sur une lame de verre aux bords de laquelle on a collé d'autres lames longues et étroites, formant carré, de manière à faire une petite cuve. La cuve étant remplie d'eau mère et contenant le cristal, on la recouvre d'une autre lame de verre pour empècher l'évaporation trop rapide et afin que l'observation ne soit pas gênée par les courbures de la surface de niveau. On peut suivre le travail sur les gros cristaux en les retirant de temps à autre de leur eau mère et les examinant à la loupe.

Voici comment le biseau se rétablit : la face de clivage montre presque immédiatement les faces du biseau sur ses bords, ce qui annonce un développement correspondant en hauteur perpendiculairement au clivage. Ce dernier accroissement peut être manifesté et mesuré au microscope par l'empiétement de la projection de la face de rupture sur les lignes de division d'un micromètre introduit dans le microscope. Un peu plus tard, la face horizontale a diminué

⁽¹⁾ Je reviendrai dans un travail spécial sur les cristaux nuageux, sur l'influence des corps en suspension dans la liqueur, et la manière dont le cristal emprisonne dans sa masse des substances étrangères. J'essayerai alors de rendre compte des principaux phénomènes de cristallisation dont parle M. de Senarmont dans son beau travail sur le polychroïsme. (Anuales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XLI, pages 33' et suivantes.)

et les faces latérales du biseau se sont agrandies; puis elles se rejoignent: le biseau est reformé. A partir de ce moment où tout est redevenu régulier, le travail qui jusque-là avait été d'une rapidité exagérée sur la partie déformée, devient proportionnellement le même que sur le reste du cristal. Je dois ajouter que la face de rupture, qui est d'abord plane puisqu'elle est produite par clivage, ne reste pas constamment plane. Le plus ordinairement elle est couverte de stries provenant de la juxtaposition d'une foule de petits biseaux très-surbaissés que l'on distingue à la loupe.

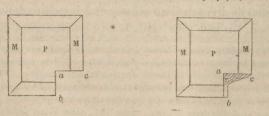
II. Les choses se passent de la même manière lorsque l'on abat un biseau latéral par une face normale à P, et artificiellement obtenue par usure à la lime ou autrement, car il n'y a pas de clivage dans ce sens. Le biseau se reforme encore avec une rapidité surprenante, et, à part la production des stries, les choses se passent à peu de chose près comme dans le premier cas.

III. J'ai usé les angles solides des cristaux, ensemble ou séparément, et toujours après quelques heures de nouvel accroissement dans leur eau mère, ils avaient repris leur forme et leur régularité. Il est même souvent difficile de se défendre d'un sentiment de surprise lorsqu'on revient, après quelques heures, examiner le cristal et qu'on le retrouve avec son aspect naturel, malgré les déformations quelquefois excessives qu'on lui avait fait subir.

IV. Enfin j'ai brisé des cristaux comme l'indique la fig. 4. Le cristal s'est encore rétabli avec une très-grande

Fig. 4 (bis).

Fig. 4.



facilité, et dans beaucoup de cas, c'est à peine si un léger nuage annonçait la trace des fractures ou de l'usure à la lime. J'ai suivi le travail de reformation du cristal dans ce dernier cas comme dans tous les autres. Voici ce qui a lieu. Sur ab, perpendiculaire au clivage, un biseau se forme à peu près comme dans le deuxième cas, et ce biseau s'avance progressivement en restant parallèle à lui-même. Sur ac les choses se passent différemment : on voit partir de ac des lames qui s'avancent par des bords irréguliers, laissant entre elles des vides et se reliant au biseau sans règles déterminées, souvent par des lignes courbes. Ces lames grandissent peu à peu, et la régularité s'établit à la fin lorsque les dernières traces de la blessure vont disparaître.

Il résulte de l'ensemble de ces observations que quand un cristal a été brisé sur l'une quelconque de ses parties, et qu'on le replace dans son cau mère, en même temps qu'il s'agrandit dans tous les sens par un dépôt de particules cristallines, un travail très-actif a lieu sur la partie brisée ou déformée; et en quelques heures il a satisfait non-seulement à la régularité du travail général sur toutes les parties du cristal, mais au rétablissement de la régularité dans la partie mutilée. Afin d'avoir une idée plus précise du mode d'accroissement suivant les divers sens, je prenais les longueurs de certaines arêtes du cristal à la machine à diviser, avant et après le travail de reformation Je ne rapporte pas ces mesures qui n'ajouteraient rien au fait général que je viens de signaler.

Beaucoup de personnes aimeront à rapprocher ces faits curieux de ceux que présentent les êtres vivants lorsqu'on leur a fait une blessure plus ou moins profonde. La partie endommagée reprend peu à peu sa forme primitive, mais le travail de reformation des tissus est, en cet endroit, bien plus actif que dans les conditions normales ordinaires.

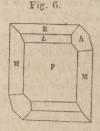
Avant d'exposer différentes particularités des expériences qui précèdent et les autres observations que j'ai faites sur

D

les cristaux de bimalate d'ammoniaque, je rappellerai que ce sel en dissolution dévie le plan de la lumière polarisée. J'ai établi que les substances de cette nature avaient une structure cristalline dissymétrique, le plus ordinairement accusée par des faces hémiédriques. Or le bimalate d'ammoniaque ne porte jamais de telles faces lorsqu'il s'est formé dans l'eau pure. J'ai observé des milliers de cristaux de cette substance qui avaient pris naissance dans les conditions les plus diverses. J'ai fait voir d'autre part que cette combinaison offre constamment des faces hémiédriques quand on la retire d'une eau mère qui renferme une petite quantité des produits d'altération par la chaleur de ce même bimalate d'ammoniaque. Les cristaux ont alors les formes fig. 5 et fig. 6. Le plus ordinairement il n'existe

L A M

Fig 5.



qu'une face hémiédrique et deux biseaux. Dans des cas plus rares on trouve des cristaux avec deux faces hémiédriques et un seul biseau. Les faces hémiédriques sont quelquesois courbes:

$$h: M = 142^{\circ}54'$$
 $h = (111)$

D'autre part, voici des observations faciles à reproduire. Si l'on fait agrandir des cristaux hémiédriques dans l'eau mère pure qui jamais n'en donne, ils ne tardent pas à perdre toutes leurs faces hémiédriques. Celles-ci sont comme une irrégularité artificielle; elles deviennent rugueuses, chargées de parties saillantes et de parties creuses,

et finissent par disparaître. La même chose arrive si l'on pratique artificiellement, par usure à la lime ou d'une autre manière, une face hémiédrique sur un cristal ordinaire et qu'on le place ensuite dans une eau mère pure. Inversement, si l'on transporte dans la liqueur qui donne l'hémiédrie des cristaux formés dans l'eau pure, ceux-ci prennent peu à peu des facettes hémiédriques nettement accusées; et si l'on a pratiqué sur eux, à la lime, des faces hémiédriques artificielles, elles se conservent et deviennent naturelles.

Ces faits sont assurément très-curieux; mais quelle est leur cause? Qu'est-ce qui provoque ainsi l'apparition ou la disparition des faces hémiédriques et des faces secondaires en général? Nul doute qu'elle soit due à l'existence, dans un cas, à l'absence, dans l'autre, de certaines substances qui se forment, sous l'influence de la chaleur, par un commencement de décomposition du sel, ainsi que je l'ai expliqué ailleurs (1). Mais d'où vient que ces matières étrangères aient une telle influence? Comment agissent-clles sur les particules salines au moment de leur agrégation.

Une considération très-simple m'a porté à croire que l'une des causes possibles des phénomènes observés, c'està-dire des variations des formes secondaires des cristaux, se trouverait dans les différences que les matières étrangères seraient susceptibles d'occasionner sur les rapports d'accroissements des cristaux suivant leurs diverses dimensions. Réfléchissons à ce qui a lieu lorsqu'on enlève un biseau sur les cristaux de bimalate par clivage ou usure à la lime, et qu'on les replace dans leur eau mère. Nous avons vu que sur les bords de la face de clivage on voyait naître les faces du biseau qui, par leur développement progressif, faisaient disparaître peu à peu la face de clivage. En d'autres termes, perpendiculairement à cette face, le dépôt de

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, 3º série, tome XXXVIII.

particules est rapide; il l'est beaucoup moins dans le sens latéral. Or, il me paraît évident que cette face de clivage ne pourrait persister, comme face du cristal, avec un tel mode d'accroissement exagéré perpendiculairement à sa direction, combiné avec les faces du biseau sur ses bords, bien qu'en définitive cette face soit possible dans le système général des modifications du cristal. Je ne préjuge rien sur les rapports réels d'accroissement des cristaux réguliers de bimalate d'ammoniaque dans l'eau pure. Je sais remarquer seulement d'une manière générale que, si dans un cristal quelconque, les accroissements dans divers sens étaient dans leurs proportions tels que nous les voyons dans le bimalate auguel on a abattu l'un de ses biseaux, la face tangente à l'arête de ce biseau ne pourrait exister comme face du cristal, bien qu'elle soit l'une des faces de la série des formes secondaires. Je pense donc que, dans l'étude des causes des variations des formes secondaires, il faut tenir compte du mode d'accroissement suivant les divers sens. Ce point de vue tout nouveau ne manque pas d'ailleurs d'analogie avec les idées d'Haüy sur la structure des cristaux. Mais je veux rester dans le domaine des faits. J'ai donc cherché s'il y avait une corrélation entre la variation dans les formes secondaires et la variation dans les modes d'accroissement.

J'ai pris un cristal entier, très-régulier, de bimalate d'ammoniaque non hémiédrique, et je l'ai coupé en deux moitiés suivant un plan de clivage. L'une de ces moitiés a été placée dans une cau mère donnant l'hémiédrie, l'autre moitié dans une cau mère pure qui ne la produit pas. Le lendemain matin, la première moitié portait tous ses biseaux et des faces hémiédriques sur chacun des quatre angles solides; l'autre moitié avait également ses biseaux, mais ne portait aucune face hémiédrique, conformément aux résultats que j'ai précédemment exposés. Or voici la particularité remarquable de cette expérience: le cristal

sans face hémiédrique était beaucoup plus large que l'autre; celui-ci, au contraire, s'était allongé considérablement. Les conditions de la cristallisation avaient été les mêmes: les cristallisoirs étaient pareils, l'un près de l'autre, sur la même table, et les cristaux avaient été placés et retirés en même temps.

Ce fait méritait d'être confirmé et étudié avec plus de soin. Les mesures suivantes prouveront sans contestation possible qu'un cristal de bimalate d'ammoniaque s'accroît beaucoup plus en longueur qu'en largeur dans l'eau mère qui donne l'hémiédrie, tandis qu'il s'agrandit un peu plus en largeur qu'en longueur dans l'eau mère pure où les faces hémiédriques nous ont paru jusqu'à présent impossibles.

Soient toujours AB et AC, sig. 1, la largeur et la longueur des cristaux de bimalate; AB parallèle au clivage. J'ai placé dans une cau mère pure, saturée à 10 degrés, plusieurs cristaux de bimalate d'ammoniaque, limpides, complets, d'une régularité et d'une beauté qui ne laissaient rien à désirer; ces cristaux, mesurés à la machine à diviser, avaient les dimensions suivantes:

I
$$AB = 3,250$$
 $AC = 5,692$

II $AB = 2,840$
 $AC = 4,240$

III.... $AB = 1,140$
 $AC = 4,344$

IV.... $AB = 2,444$
 $AC = 1,740$

Les trois premiers cristaux étaient donc plus longs que larges, et le cristal IV plus large que long. L'eau mère pure contenant les cristaux a été placée dans une pièce voisine, d'une température de quelques degrés plus basse

que celle où s'était formée la liqueur saturée, puis recouverte d'un papier. Au bout de cinq ou six heures on retira les cristaux, et, après les avoir essuyés, on les mesura de nouveau. Ils étaient restés limpides, aucun cristal ne s'était déposé à côté d'eux ni à leur surface; leur accroissement avait été tout à fait libre. Malheureusement il arrive toujours dans ces expériences que l'arête du biseau latéral se courbe un peu, elle se renfle vers son milieu, et les nouvelles mesures manquent de rigueur. J'ai pris la moyenne des largeurs des extrémités et du milieu du cristal; mais la cause d'erreur que je signale ne peut influer en rien sur le sens du résultat que j'avais en vue. Voici les nouvelles mesures:

I...... AB =
$$3,760$$
AC = $6,030$

II...... AB = $3,380$
AC = $4,610$

III..... AB = $1,680$
AC = $4,652$

IV..... AB = $3,020$
AC = $2,210$

Il résulte de ces mesures comparées aux premières que les accroissements en largeur et en longueur ont été:

<i>1.</i>	o,510 o,338
п	o,540 o,380
ш	o,540 o,308
IV	0,576

L'accroissement en largeur a donc, dans tous les cas,

dépassé l'accroissement en longueur. Il est à regretter que l'incertitude qui règne sur la mesure de la largeur ne permette pas de tirer, de la comparaison des résultats numériques, les utiles conséquences qu'elles renferment. Quoi qu'il en soit, et telles qu'elles sont, elles prouvent que dans l'eau pure l'accroissement en largeur surpasse l'accroissement en longueur; elles tendent aussi à établir que des cristaux de dimensions linéaires très-diverses, mis à grandir dans une eau mère, ont des modes d'accroissement peu différents, et il y a tout lieu de croire qu'ils seraient plus voisins encore si les mesures, dans le cas particulier du bimalate, ne comportaient pas des difficultés et des erreurs, malgré la beauté admirable des cristaux qui m'ont servi. Il v a là une question importante sur laquelle je reviendrai. Il faudra aussi disposer les expériences de manière à pouvoir étudier l'accroissement suivant l'épaisseur.

Voici maintenant les résultats obtenus, dans des essais séparés, sur deux cristaux déposés dans une eau mère qui donnait l'hémiédrie:

V..... AB =
$$1,612$$

AC = $5,094$
VI.... AB = $1,594$
AC = $5,102$

Après quelques heures ils avaient pris les dimensions suivantes:

V...... AB =
$$1,726$$

AC = $6,134$
VI..... AB = $1,728$
AC = $6,500$

Les accroissements en largeur ont donc été 0,114, 0,134, et les accroissements en longueur 1,040 et 1,398. L'accroissement en longueur, loin d'être inférieur à celui en lar-

geur, comme dans le cas de l'eau mère pure, a été environ dix fois plus grand (1).

En résumé, l'impureté de l'eau mère qui provient du bimalate chaussé ne provoque pas seulement la naissance de faces secondaires nouvelles, mais aussi un accroissement exagéré en longueur. J'ai lieu de croire que l'accroissement suivant l'épaisseur a également changé. Mes observations sur ce point sont incomplètes; je ne les rapporte pas.

Cela posé, il est naturel de se faire la question suivante: Ces deux phénomènes, savoir la variation dans les formes secondaires et les variations dans les modes d'accroissement, sont-ils les effets d'une même cause inconnue; ou bien sout-ils déjà liés entre eux comme un effet l'est à sa cause? En d'autres termes, l'influence des matières étrangères n'aurait-elle pas pour conséquence immédiate de modifier les rapports d'accroissement des cristaux, suivant leurs diverses dimensions, par les attractions moléculaires individuelles qu'elles apportent au sein de la liqueur: attractions, sans nul doute, très-faibles si on les compare à celles des molécules similaires entre elles, mais suffisantes pour altérer les valeurs respectives des forces qui réunissent ces molécules par leurs parties homologues, au moment de l'arrangement cristallin.

L'individualité d'un cristal ne réside pas dans sa matière propre avec sa forme visible et tangible; elle est tout entière dans la molécule chimique et dans les lois de distances des molécules chimiques identiques. Mais à côté de ces choses qui, par elles seules, constituent le corps cristallisé avec sa forme primitive, il faut considérer les rapports des nombres de molécules qui, dans des temps égaux, se juxtaposent selon les diverses dimensions linéaires. La part qui

⁽¹⁾ Dans un nouveau travail je m'occuperai de la variation apportée dans le mode d'accroissement par la quantité plus ou moins grande au sein de la liqueur, de ces matières étrangères qui ent la propriété de provoquer l'hémiédrie du bimalate d'ammoniaque.

revient à la composition chimique et aux lois des distances mutuelles des molécules dans l'ensemble des propriétés du cristal est assurément considérable et prépondérante, mais on ne doit pas négliger les manifestations phénoménales qui peuvent être dues aux rapports des nombres de molécules déposées dans des temps égaux, selon les divers sens. C'est là un point de vue qui m'a paru très-digne d'être poursuivi par l'expérience.

En définitive, si les présomptions qui me guident ont quelque valeur, il doit être possible de modifier les formes secondaires d'un cristal en apportant quelque dérangement dans ses modes d'accroissement suivant ses diverses dimensions. Or, si nous nous reportons aux premières expériences que j'ai indiquées au commencement de ce Mémoire, et relatives à l'agrandissement des cristaux brisés, il sera facile de reconnaître que c'est là un des moyens efficaces que l'on peut mettre en pratique pour modifier les modes d'accroissement des cristaux. Nous avons vu que, dans tous les cas, le travail sur les parties brisées ou déformées était très-actif, que le cristal reprenait très-vite sa régularité; cet esset ne peut évidemment se produire qu'autant que le mode d'accroissement sur la partie malade sera tout autre que sur les parties saines. Conséquemment nous devrions trouver sur ces brisures en voie de reformation des faces qui n'existent pas sur les cristaux réguliers, et ces mêmes faces devront disparaître dès que le cristal aura repris sa régularité première, celle qui est compatible avec la nature de l'eau mère. C'est précisément ce qui arrive. Ainsi jamais, comme je l'ai déjà dit, le bimalate d'ammoniaque ne présente de faces hémiédriques lorsqu'il a cristallisé dans l'eau pure. Il n'en prend pas davantage si, après l'avoir retiré de son eau mère, on l'y replace pour qu'il s'y agrandisse de nouveau. Mais qu'on le brise profondément sur un angle et qu'on le place dans une cau mère pure, on verra presque toujours sur la cassure en voie de rétablissement, sur les bords de telle ou telle partie saillante, soit des faces hémiédriques, soit même des faces tangentes aux angles solides, que n'offre dans aucun cas une cristallisation ordinaire; mais toutes ces faces disparaissent dès que le cristal a repris sa régularité ou son mode d'accroissement ordinaire, propre à l'eau mère sur laquelle on opère.

Dans ces expériences, il y a indépendance complète entre les diverses parties du cristal. Ce qui se passe sur un point n'a pas de rapport avec ce qui a lieu sur des parties semblables, mais éloignées. Tout paraît dépendre des conditions locales d'accroissement. Ainsi je possède un cristal que j'ai fait agrandir dans une eau mère pure, après l'avoir usé à la lime et par dissolution, de manière à le transformer en une sorte de petite boule assez irrégulière. Il est redevenu très-régulier; mais l'ayant retiré dès que je me fus aperçu de cette régularité et du rétablissement de toutes ses parties, il offre sur l'un de ses angles une belle face hémiédrique. Aucun autre angle n'en porte, et assurément si je l'avais laissé grandir encore pendant quelque temps dans la même liqueur, il aurait perdu cette face. Celle-ci n'était que l'esset du genre particulier de travail et d'accroissement sur l'angle en question, et dépendant du mode d'irrégularité que j'avais déterminé en cet endroit.

Bien que ces faits paraissent appuyer l'idée générale que j'ai énoncée, et sur la valeur de laquelle je cherche à m'éclairer, il était à désirer que des expériences fussent établies de manière à montrer plus directement la corrélation du mode d'accroissement et de la nature des faces secondaires. Or, nous avons reconnu qu'un cristal de bimalate dépesé dans une eau mère impure où il devient hémiédrique immédiatement, s'accroissait considérablement plus en largeur qu'en longueur, tandis que s'il était déposé dans l'eau mère pure qui ne donne pas ou qui ôte l'hémiédrie, il s'accroissait au contraire un peu plus en largeur qu'en longueur. Si le mode d'accroissement est ici corrélatif de la

variation de la forme, on doit pouvoir provoquer l'hémiédrie avec l'eau mère pure qui ne la donne jamais dans les conditions normales, en empêchant le cristal de s'accroître latéralement, et en provoquant, au contraire, un agrandissement anormal en longueur. A cet esset, j'ai déposé dans une cau mère pure de bimalate, un cristal non hémiédrique, sur les faces latérales duquel j'avais collé de petites bandes de papier métallique, et dont j'avais abattu par clivage les biseaux supérieur et inférieur, double condition qui devait rendre nul l'accroissement en largeur et trèsgrand l'accroissement en longueur, et placer par conséquent le cristal dans la situation que fait naître l'eau mère impure. Le lendemain, le cristal avait repris sa régularité, et les faces hémiédriques étaient accusées sur les quatre angles solides. Si le papier métallique n'est placé que d'un côté, les faces hémiédriques ne se produisent également que de ce côté. J'ai répété plusieurs fois cette expérience avec succès. Néanmoins elle mérite d'être suivie avec beaucoup de soin, et il faut en quelque sorte prendre sur le fait la naissance des petites faces hémiédriques. Si l'on tarde trop à examiner le cristal, ou si la liqueur n'est pas dans de bonnes conditions de cristallisation, on pourra ne pas obtenir la production de l'hémiédrie. Il peut arriver, par exemple, que le cristal, en grandissant, dépasse le papier métallique et commence à le recouvrir, ou que celui-ci se décolle par la pression d'un dépôt de particules au-dessous de lui, dans certains vides laissés sur ses bords. Dans tous ces cas les faces nouvelles n'apparaissent pas. Il est bon quelquesois de faire un peu déborder le cristal par le papier vers les extrémités.

En présence de tous ces faits, il est difficile de mécennaître que l'un des principaux rôles des matières dissoutes ou en suspension dans la liqueur au moment de la cristallisation, pourrait être d'altérer les rapports d'accroissement des cristaux suivant leurs trois dimensions; ce serait un effet plutôt physique que chimique. Les rapports d'attractions mutuelles des molécules salines, suivant leurs différents côtés, seraient changés, et les nouveaux rapports entre les nombres de particules déposées dans l'unité de temps permettraient l'existence ou l'absence de certaines faces parmi celles qui sont compatibles avec la forme primitive du corps.

Une forme cristalline quelconque est en effet compatible avec un grand nombre de faces secondaires que les lois de symétrie et de dérivation des faces permettent d'assigner à l'avance. On peut même imaginer la forme en question, associée par la pensée aux faces élémentaires de toutes les formes dites secondaires; mais celles-ci peuvent n'être pas compatibles avec les modes d'accroissement particuliers du cristal, et tel mode donnerait de préférence telle forme ou mieux telle combinaison de formes simples; tel autre mode fournirait telle autre combinaison. L'influence des matières étrangères pourrait avoir pour résultat d'amener ces modifications dans les modes d'accroissement, et du moment où, par des effets physiques quelconques, on forcerait le cristal à dévier des lois de sa formation, spéciales à telles conditions de la cristallisation, on pourrait produire le même résultat que par les matières étrangères présentes dans la liqueur.

Je suis bien loin d'attacher à ces considérations une valeur exagérée. Si une circonstance fortuite ne m'avait obligé à les faire connaître, je les aurais suivies, pendant très-longtemps encore, avant de publier les faits qui s'y rapportent. Plus on vieillit dans l'habitude de la recherche de la vérité, plus on éprouve le besoin d'atteindre à une perfection toujours hélas! bien relative. Au demeurant, nos hypothèses sont toujours bonnes quand on les prend comme des instruments capables de donner des idées pour varier et multiplier les expériences.

Formiate de strontiane.

J'ai essayé de faire l'application des résultats précédents à la solution d'une question qui offre beaucoup d'intérêt, et qui se lie à l'histoire cristallographique du quartz, ce minéral extraordinaire.

Lorsque j'eus découvert l'hémiédrie dans les formes cristallines des produits moléculairement actifs sur la lumière polarisée, et la singulière constitution de l'acide racémique, les analogies très-marquées, comme aussi les différences profondes qui existaient cristallographiquement et optiquement entre le quartz et ces produits, me firent penser que l'hémiédrie devait avoir deux origines distinctes, et je développai à plusieurs reprises cette opinion que l'hémiédric était le résultat d'un arrangement dissymétrique des atomes élémentaires dans la molécule chimique, ou la conséquence d'un arrangement dissymétrique dans les particules cristallines. Dans le premier cas, on a beau détruire le cristal par dissolution, le pouvoir rotatoire se manifeste à l'état liquide, parce qu'il réside dans la molécule chimique; dans le deuxième cas, au contraire, l'action optique n'est possible que dans le cristal constitué. La dissolution fait disparaître la cause du pouvoir rotatoire, à peu près, dirais-je, comme si l'on construisait un édifice ayant la forme extérieure d'un polyèdre qui offrirait l'hémiédrie non superposable, et que l'on démolirait ensuite; après la destruction de l'ensemble, il ne resterait rien de la dissymétrie première.

Tel était le cas du quartz qui perdait toute dissymétrie optique par le fait de sa fusion ou de sa dissolution.

Mais cette manière de voir, cette séparation établie entre la nature des causes des pouvoirs rotatoires du quartz et des substances organiques actives, sous frait diverses objections. Le quartz ne peut être dissous et soumis à la cristallisation de manière à permettre une étude facile de ses

cristaux et de toutes leurs particularités géométriques. D'autre part, le quartz ne peut être fondu que par l'application d'une température tellement élevée, que la disparition de ses propriétés dissymétriques pourrait être due à l'influence de la chaleur, opinion qui parut corroborée plus tard, lorsque je reconnus que l'acide malique actif devient inactif quand on le soumet, dans certaines conditions, à une haute température.

Il fallait donc trouver une substance hémiédrique à la manière du quartz, tantôt à droite, tantôt à gauche, sur laquelle on pût faîre des épreuves de dissolution et de cristallisation par des moyens d'une action modérée, et qui, par la beauté de ses cristaux, se prêtàt à une étude cristallographique minutieuse.

C'est alors que je fis connaître le formiate de strontiane, dont voici les curieuses propriétés (Annales de Chimie et de Physique, t. XXXI, p. 32).

Toute cristallisation de formiate de strontiane donne des cristaux de deux sortes : les uns hémièdres à droite, les autres hémièdres à gauche. L'hémiédrie est non superposable; dissoute dans l'eau, ni l'une ni l'autre espèce de ces cristaux ne manifeste de déviation d'optique. Si l'on fait redissoudre séparément les cristaux droits ou les cristaux gauches, et qu'on soumette la liqueur à une cristallisation par évaporation brusque ou spontanée, les deux sortes de cristaux prennent naissance. Ce sont les propriétés du quartz, et plus spécialement celles que M. Marbach découvrit, quelques années après, dans le chlorate de soude, mais avec une particularité qui donne à son sel un intérêt que n'avait pas le formiate de strontiane. En effet, le formiate de strontiane étant un cristal à deux axes, la double réfraction y masque le phénomène rotatoire, comme elle le fait pour les cristaux d'acide tartrique, de sucre candi et généralement de tout corps moléculairement actif, dont aucun ne s'est encore rencontré dans le système cubique ou dans l'un des deux

systèmes à un axe. Le chlorate de soude, au contraire, appartenant au système cubique, où la double réfraction est absente, s'est montré optiquement droit ou gauche, en mème temps qu'il était hémiédriquement droit ou gauche. Mais encore bien que moins complètes que dans le chlorate de soude, les analogies du formiate de strontiane et du quartz sont tellement évidentes, que j'ai cru pouvoir me servir du formiate pour éclairer des questions très-délicates relatives à la cristallisation du quartz (1).

(1) Un fait utile à signaler dans l'étude du formiate de strontiane est l'existence en nombre presque toujours très inégal des deux sortes de cristaux hémiédriques. Le poids total de l'une des espèces diffère beaucoup du poids total de l'autre. Il est à peu près impossible de faire une comparaison rigoureuse des poids respectifs des cristaux de quartz droit et gauche dans une cristallisation naturelle de ce minéral. Cependant j'ai pensé qu'en prenant des cristallisations chargées d'une foule de cristaux, peu differents par leur taille et leur volume, tous plagièdres, faisant le dénombrement des droits et des gauches, on pourrait lever en partie la difficulté et reconnaitre s'il y avait par égale part les deux espèces de cristaux. Voici mes résultats:

Un premier échantillon m'a donné 125 gauches 107 droits; Un deuxième de même origine 200 gauches 167 droits; Un troisième egalement de même origine . 362 gauches 319 droits.

Sur deux autres échantillons d'origine différente j'ai trouvé :

Je n'ai jamais rencontré dans aucune des collections de Paris (et j'ai employé plusieurs semaines à ce travail) un échantillon qui ne portât qu'une seule sorte de cristaux plagièdres.

J'ai fait tailler en outre un ensemble pris au hasard de soixante-dix canons de quartz du Brésil, de ceux qui servent aux opticiens dans la construction des appareils polarisants, et j'y ai reconnu par le sens des spirales d'Airy 33 gauches et 37 droits. Un très-petit nombre de ces cristaux portaient des faces plagièdres. C'est ce qui m'avait obligé à les faire tailler pour reconnaître le sens de leurs propriétés optiques.

M. Soleil père, que j'ai consulté sur ce sujet, m'a affirmé que toujours dans les cristaux du Brésil îl avait rencontré plus de droits que de gauches.

Ces faits tendent à établir une nouvelle analogie entre le formiate de strontiane, le chlorate de sou-le et le quartz.

L'histoire des propriétés optiques et cristallographiques du quartz est bien connue; je n'ai pas à la rappeler avec détail. On sait qu'en 1811, Arago fit l'observation devenue si féconde de la polarisation rotatoire de cette substance. Arago abandonna sa découverte, comme il fit toujours, car ce fut là l'un des côtés de la vie scientifique de ce grand physicien. Deux années après, M. Biot présenta toutes les lois physiques du phénomène, l'isolant avec soin de tous ceux au milieu desquels Arago avait paru le confondre, et donnant à ses études une rigueur que le temps a respectée. Chemin faisant, M. Biot reconnut ce fait, éminemment curieux, de l'existence dans le quartz de deux sortes de cristaux, les uns déviant à droite, les autres à gauche, de la même quantité pour la même épaisseur. Plus tard, J. Herschell remarqua une relation entre la position sur les cristaux du quartz des faces plagièdres signalées par Haüv, et le sens de la déviation optique de ces mêmes cristaux. Mais la remarque d'Herschell offrait dans sa généralisation plusieurs objections. Voici les principales:

- 1°. Une foule de cristaux de quartz ne portent pas les faces plagièdres;
- 2°. On trouve des échantillons où certains angles portent des faces plagièdres à droite, d'autres angles des faces plagièdres à gauche;
- 3°. Il y a des échantillons qui, sur un même angle, portent les deux sortes de faces hémiédriques à droite et à gauche, et le cristal est toujours d'un seul sens optiquement, lors même que l'on étudie la portion de matière immédiatement située au-dessous de ces faces inclinées dans les deux sens.

A l'époque où je m'occupais d'établir expérimentalement la corrélation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire moléculaire, ces faits et d'autres encore, par exemple l'absence totale des faces hémiédriques dans le bimalate d'ammoniaque, le bimalate de chaux, la tartramide,..., se présentaient souvent à l'esprit des savants éminents qui voulaient bien m'admettre à discuter avec eux ces beaux phénomènes si intimement liés aux conditions les plus cachées de la mécanique moléculaire.

Dans ma pensée, toutes ces anomalies n'étaient que des accidents, et je prouvai ultérieurement que, par des artifices de cristallisation, il était facile de faire apparaître des faces hémiédriques sur tous les corps moléculairement actifs qui jusque-là n'en avaient jamais présenté. Ainsi je fis voir que le bimalate d'ammoniaque, qui dans aucun cas ne porte de faces hémiédriques lorsqu'il s'est formé dans l'eau pure, en prend constamment quand il cristallise dans une eau mère renfermant quelques-unes des substances produites par sa décomposition ignée. Je prouvai également que le bimalate de chaux, cristallisé dans l'acide nitrique, est toujours hémiédrique, tandis que cristallisé dans l'eau pure, il ne l'est jamais. Les faces hémiédriques sont donc des faces assimilables à toutes les faces secondaires; et l'on sait bien que celles-ci, quoique toujours possibles, existent ou sont absentes suivant les conditions de la cristallisation.

Mais comment lever les difficultés que présentait le quartz, qui ne peut se prêter à des cristallisations artificielles? Je pensai que l'on pourrait prendre dans le formiate de strontiane (capable de subir toutes les opérations de cristallisation et de dissolution) les anomalies mêmes du quartz, et montrer que dans le formiate elles ne sont en effet que des accidents (1).

⁽¹⁾ C'est à l'occasion du formiate de strontiane et des services que je croyais pouvoir en tirer pour expliquer les anomalies du quartz, que j'ai commencé les recherches qui font l'objet de ce Mémoire. Les modes d'expérimentation que j'yai employés m'ont été suggérés par la lecture d'un extrait des travaux de Leblanc, publié dans le Journal de Physique de Delamettrie, tome XXXIII, année 1788. « Leblanc a remarqué que des faces surnumé-» raires se rencontraient sur les cristaux qui, après avoir souffert un commencement de dissolution, reprenaient leur accroissement. Un angle » arrondi par la dissolution présente ensuite plusieurs faces qui ont des

C'est ce genre d'études qu'il me reste à faire connaître et pour lequel je me suis aidé des résultats généraux consignés dans la première partie de ce Mémoire.

J'ai établi que l'un des moyens de faire naître sur un cristal des faces nouvelles était d'altérer ses modes d'accroissement suivant ses divers sens, et que l'une des pratiques qui atteignaient ce résultat était la reformation, sur cassure, usure à la lime, ou dissolution préalable par l'eau, d'une partie quelconque du cristal, parce que celui-ci revient toujours à la régularité que comporte sa nature, et qu'il ne peut aller d'une irrégularité arbitraire à une régularité déterminée par un travail ordinaire et régulier. Le mode d'accroissement est donc changé, et, à ce titre, des faces nouvelles prennent généralement naissance. Cela posé, examinons les anomalies du quartz.

1º. Beaucoup de cristaux ne portent pas de faces plagièdres.

De même on trouve souvent toute une cristallisation de formiate qui ne porte aucune face hémiédrique. Mais pour les faire naître, il suffit d'user les cristaux, on de les briser, ou de les faire dissoudre en partie et de les remettre à s'accroître. Les uns deviennent droits, les autres gauches, parce qu'il est dans leur nature d'être tels ou tels.

2°. On trouve des échantillons de quartz où certains angles portent des faces plagièdres à droite, d'autres angles des faces plagièdres à gauche; et il y a des cristaux qui sur un même angle portent les deux faces hémiédriques.

Or rien n'est plus facile, en brisant des cristaux de formiate, ou en les usant sur les angles convenables et en les remettant à s'agrandir, de faire naître à droite et à gauche des faces hémiédriques; et même, quand le cristal a été brisé profondément et qu'on le retire avant que sa blessure

[&]quot; încl.naisons différentes entre elles, et toutes ces faces disparaissent à
" mesure que l'angle se rétablit. "

soit rétablie, on peut dire qu'il est surchargé de faces hémiédriques à droite et à gauche, à tel point que l'on ne saurait dire le plus souvent quel est son caractère hémiédrique, si l'extrémité qui n'a pas été brisée ne l'accusait sans laisser aucun doute. La partie brisée elle-même rentre plus tard dans la loi commune; car généralement, et en faisant la part des irrégularités inhérentes à ce mode d'expérimentation, on voit nettement que si un cristal exclusivement droit, ou exclusivement gauche, se couvre, par mon artifice, de nouvelles faces hémiédriques à droite et à gauche simultanément, il y a prédominance d'une zone hémiédrique sur l'autre, et de telle sorte que le cristal droit reste droit, que le cristal gauche reste gauche (1). La prédominance du caractère hémiédrique est accusée soit par un élargissement plus prononcé des faces hémiédriques d'un certain sens, soit plus ordinairement par un nombre de faces hémiédriques plus grand d'un côté que de l'autre, et indiqué par le sens hémiédrique primitif. Or, si l'on se reporte aux savants travaux sur les formes du quartz, on verra que, dans tous les cas où ce minéral a offert sur un même angle les deux sortes de faces hémiédriques, elles n'étaient pas toutes de même signe cristallographique à droite et à gauche, ou bien il y en avait un plus grand nombre d'un côté que de l'autre.

Nota. — J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie une série de beaux échantillons de cristaux, soigneusement classés et étiquetés, qui démontrent l'exactitude des faits que je viens de lui soumettre.

⁽¹⁾ Je dis qu'il faut faire la part des irrégularités inhérentes à ce mode d'expérimentation. Rien n'est plus facile, en effet, que de rendre droit en apparence un cristal gauche, et inversement. Il suffit de forcer l'irrégularité à se montrer, et de retirer le cristal avant qu'elle ait disparu sous l'influence des conditions normales.

Philosophia to the property of the party of Business to the second section of the second in the property of the winds of the west of the contraction wall the goal part of the second of the large of